

ФРАГМЕНТИРОВАННЫЕ СТРУКТУРЫ МЕДИ В ТЕМПЕРАТУРНЫХ ПОЛЯХ

© 2017

А.М. Грызунов, аспирант кафедры «Нанотехнологии, материаловедение и механика»*А.А. Викарчук*, доктор физико-математических наук, профессор,
начальник НИО-3 «Нанокатализаторы и функциональные материалы»
Тольяттинский государственный университет, Тольятти (Россия)

Ключевые слова: активация катода; морфология поверхности; электрокристаллизация меди; температурные поля.

Аннотация: Металлические материалы с развитой поверхностью и особыми физико-химическими свойствами находят все большее применение в качестве катализаторов в химической, нефтеперерабатывающей промышленности и системах водоочистки. В частности, медные катализаторы применяются для синтеза анилина. Однако многие химические процессы протекают при повышенных температурах, что не может не сказываться на сроках службы катализаторов, которые изготавливаются разными технологическими приемами. Поэтому является актуальным исследование влияния методики получения медных электролитических материалов-катализаторов на особенности их поведения в температурных полях.

В статье исследуются в температурных полях медные электролитические фольги с развитой поверхностью, полученные с применением механической активации катода и без нее. Приведены результаты исследований изменения их морфологии поверхности и фазового состава в процессе их термообработки в окислительной среде, а также исследования зависимости величины запасенной упругой энергии от концентрации в материалах кристаллов, содержащих высокоэнергетичные дефекты ростового происхождения.

В ходе экспериментов были обнаружены различия в изменении энтальпии (в процессе нагрева) для двух последовательных фазовых превращений в медных фольгах. Эти различия могут свидетельствовать о том, что кроме интенсивного окисления меди при данных температурах в обеих фольгах, в фольгах, выращенных с применением механической активации катода, реализуются еще и релаксационные процессы, связанные с наличием высокой концентрации дефектов кристаллического строения, имеющих ростовое происхождение. Это позволяет говорить, что фольги, состоящие из пентагональных пирамид и конусообразных кристаллов с развитой поверхностью, обладают большей запасенной в процессе электроосаждения упругой энергией, чем фольги, полученные без применения механической активации катода.

ВВЕДЕНИЕ

Каталитически активные металлы [1; 2], обладающие развитой поверхностью и особыми физико-химическими характеристиками, широко используются в качестве катализаторов в газоперерабатывающей, нефтехимической, химической промышленности и экологии [2–4]. Существует большое разнообразие технологических подходов [5–7] к получению таких материалов, основной целью которых является создание фольг и покрытий с развитой поверхностью [8], так как считается, что каталитическая активность металлических материалов в основном определяется их удельной поверхностью [9–11]. Однако существует другая концепция, суть которой заключается в том, что каталитическая активность металлических материалов не только определяется их удельной поверхностью, но и сильно зависит от внутреннего строения материала и особенностей морфологии его поверхности. Эта концепция имеет большое значение при осуществлении структурно-чувствительных каталитических реакций, протекающих при таких температурах, при которых процессы реконструкции морфологии поверхности происходят очень медленно, а каталитически активные, но неустойчивые структуры могут сохраняться длительное время.

До недавнего времени существовала трудность в изготовлении катализаторов с преимущественным развитием каталитических структур с особыми морфологическими признаками в виде определенных кристаллографических граней, ступеней и ребер. Поэтому нами была разработана и запатентована методика выращивания (широко применяемых во многих каталитических процессах) медных покрытий и фольг, состоящих из кри-

сталлов, имеющих вышеперечисленные признаки морфологии поверхности [12–14]. Возникла необходимость исследовать влияние внутренней структуры и морфологии поверхности медных электролитических материалов-катализаторов, полученных по такой методике, на особенности их поведения в температурных полях.

Цель работы – сравнение поведения медных электролитических фольг в температурных полях и окислительной среде и определение температурных интервалов, при которых происходит реконструкция морфологии поверхности медных фольг.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для проведения сравнительного анализа образцов были подготовлены два вида фольг: одни были выращены по авторской методике [12–14] с применением механической активации катода абразивными частицами активатора, другие фольги выращены при точно таких же режимах электроосаждения, но без применения механической активации поверхности катода и растущих кристаллов меди.

Электроосаждение проводилось на пластины из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т с применением механической активации катода и растущих на нем кристаллов абразивными микрочастицами активатора. Активирование поверхности растущего кристалла меди осуществлялось движущимися и инертными к электролиту абразивными частицами оксидов металлов. Целью активирования поверхности было создание условий, при которых в процессе электрокристаллизации в формирующихся кристаллах содержались бы преимущественно

высокоэнергетичные дефекты, за счет чего (в процессе дальнейшего их роста) в кристаллах меди произошла бы фрагментация структуры, и кристаллы приобрели бы развитую поверхность и особые морфологические признаки (пентагональную симметрию, специфическую огранку, ступени роста и др.).

Электроосаждение проводилось из сернокислого электролита при 5 A/дм^2 в течение 2400 с (температура электролита во время электролиза составляла $25 \text{ }^\circ\text{C}$).

Температурные исследования были выполнены на дифференциальном сканирующем калориметре NITACHI EXTAR X-DSC 7000. Эксперименты проводились в интервале температур от 25 до $700 \text{ }^\circ\text{C}$ при скорости нагрева образцов 10 град/мин . Для исследований эволюции морфологии поверхности дефектных кристаллов в температурных полях, из электроосажденных медных фольг вырезали диски диаметром, равным внутреннему диаметру алюминиевых или керамических тиглей, для непосредственного отжига в дифференциальном сканирующем калориметре. Масса всех исследуемых образцов была примерно одинакова и составляла 6 мг . Калориметрические исследования проводились в кислороде. Для каждого вида фольг осуществлялось не менее 10 калориметрических исследований.

Изменения в морфологии поверхности кристаллов наблюдали с помощью электронных микроскопов (Carl Zeiss Sigma и JEOL JCM 6000). Исследования структуры проводились при помощи просвечивающего электронного микроскопа ПРЭМ 200.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Микроскопические исследования поверхности медных фольг, полученных с применением механической активации катода (рис. 1), показали наличие в фольгах кристаллов преимущественно двух видов: пентагональных пирамид (рис. 1 б) и конусообразных кристаллов с высокими ступенями роста (рис. 1 в).

Ранее, в ряде работ [15–17] была показана неразрывная связь пентагональной симметрии и дисклинаций для кристаллов меди различных морфологических форм (икосаэдрических частиц, пентагональных стержней, микротрубок и др.). По нашему мнению, в кристаллах, полученных методом электроосаждения меди с механической активацией, также содержатся дефекты дисклинационного типа. Именно их наличие в структу-

ре кристалла определяет особенность их морфологии. Для подтверждения этой идеи были проведены структурные исследования пентагональных пирамид (рис. 1 б) и конусообразных кристаллов, имеющих многоатомные ступени роста (рис. 1 в).

Электронно-микроскопические исследования фольг из пентагональных пирамид меди и конусообразных кристаллов с высокими ступенями роста, формирующихся при электрокристаллизации в условиях активации катода (рис. 2), показали, что они действительно содержат высокоэнергетические дефекты дисклинационного типа в виде большеугловых, дисклинационных субграней, не лежащих в определенных кристаллографических плоскостях, и в виде необычных для меди оборванных двойниковых границ ростового типа $\{111\}\langle 110\rangle$, а также содержат двойниковые прослойки и фрагменты (рис. 2 а, 2 б, 2 в).

При детальном рассмотрении мест роста пентагональных пирамид (рис. 2 г) можно говорить о том, что они образуются на плоских пентагональных кристаллах меди, первоначально сформировавшихся на катоде, а именно в местах выхода частичной дисклинации в пентагональном кристалле, там, где сходятся пять двойниковых границ [18–20]. Пирамида и сам плоский пентагональный кристалл имеют фрагментированную структуру, состоят из пяти фрагментов, разделенных двойниковыми границами, образовавшихся в процессе роста [21–23].

Электронно-микроскопические исследования фольги, выращенной без применения механической активации, показали, что они имеют сравнительно гладкую поверхность (рис. 3 а), состоят из обычных кристаллов, не имеющих вышеперечисленных морфологических признаков. Самыми распространенными ростовыми дефектами в них являются дефекты упаковки, субзеренные дислокационные границы и двойники ростового происхождения (рис. 3 б).

Таким образом, результаты экспериментов позволяют говорить о том, что, применяя механическую активацию растущих кристаллов, мы создаем условия для образования в металле дефектов дисклинационного типа, энергоемких фрагментированных структур и развитой поверхности [24; 25]. Поэтому фольги, состоящие преимущественно из дефектных кристаллов, имеющих пентагональную симметрию и многоатомные ступени роста, должны, по нашему мнению, обладать большой

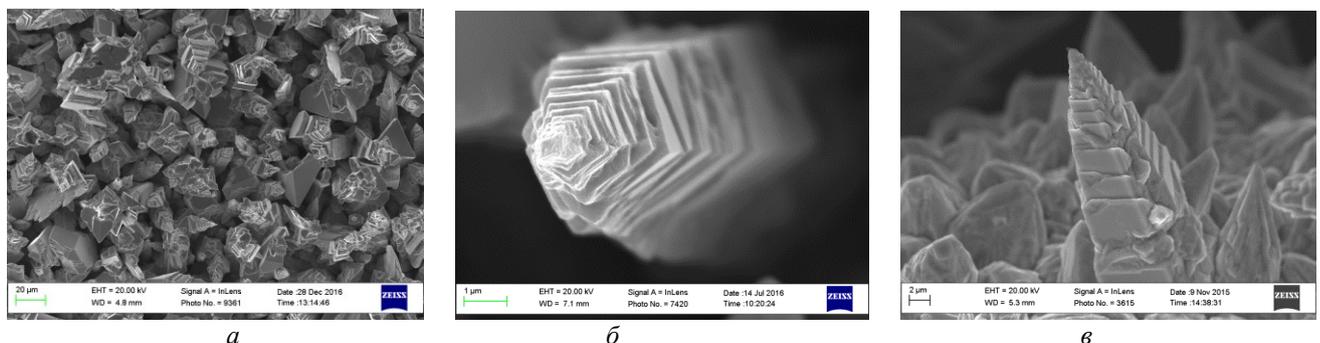


Рис. 1. Морфология кристаллов, полученных методом электроосаждения с применением механической активации:
 а – общий вид поверхности фольги; б – пентагональные пирамиды;
 в – конусообразные кристаллы, имеющие высокие ступени роста

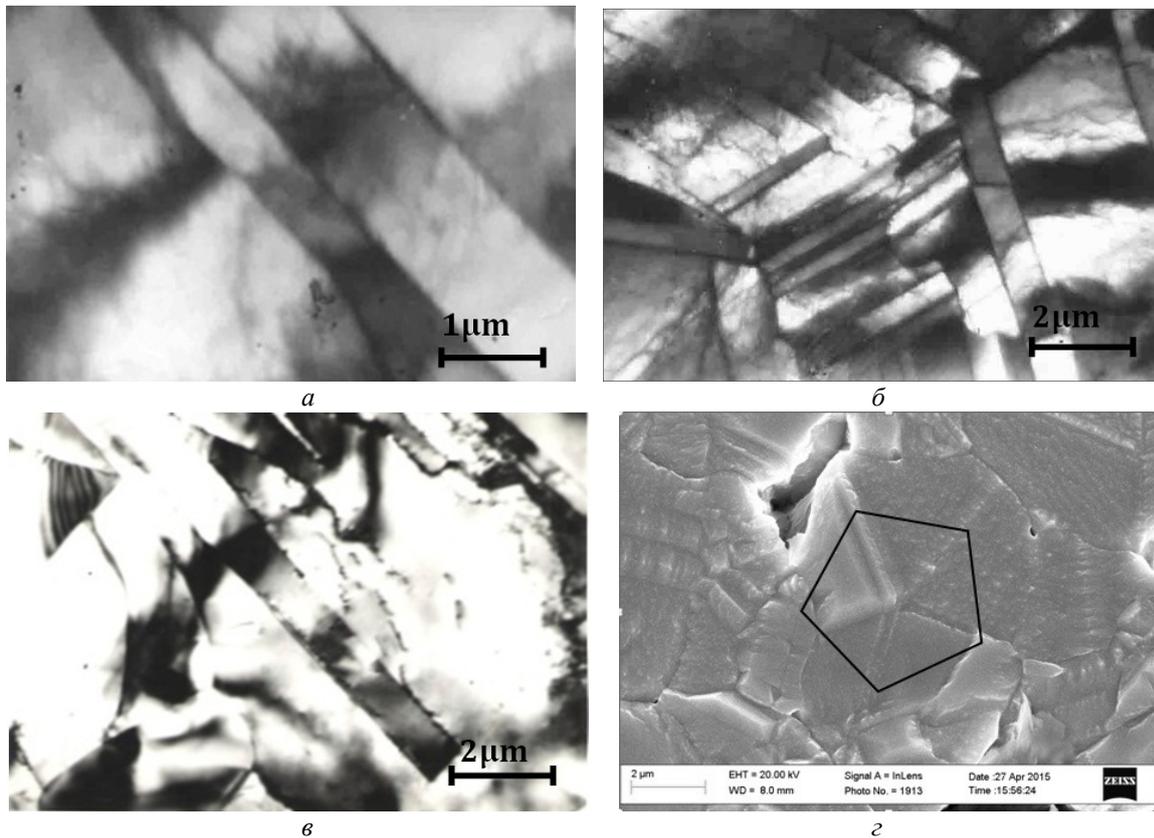


Рис. 2. Электронно-микроскопические картины электроосажденной меди, полученной с механической активацией: а – полосовые структуры; б – оборванные двойниковые границы; в – фрагментированные структуры; г – место роста пентагональной пирамиды после электрополировки

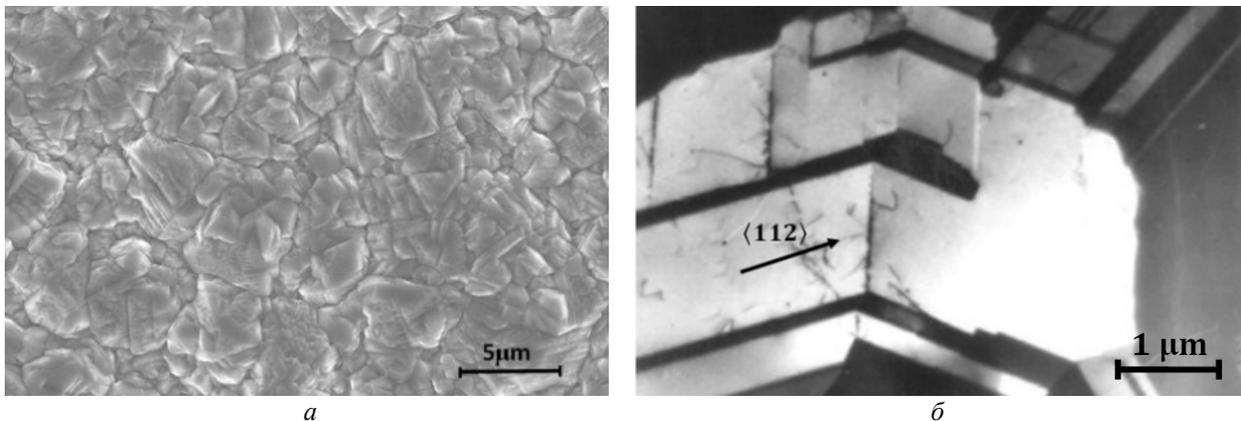


Рис. 3. Морфология (а) и электронно-микроскопическая картина (б) электроосажденной меди, полученной без активации

запасенной упругой энергией, которая будет релаксировать в температурных полях.

Для проверки этой идеи мы произвели термообработку в присутствии кислорода в дифференциальном сканирующем калориметре медных фольг двух видов: выращенных без применения механической активации (рис. 3 а) и выращенных с применением механической активации (рис. 1). Калориметрические исследования показали, что на термограммах для фольг, полученных без механической активации, можно наблюдать два дискретно расположенных экзотермических пика примерно в интервалах температур 350–413 °С и 500–580 °С (рис. 4 а). Второй пик значительно слабее, чем

первый (рис. 4 а). Для фольг, полученных с механической активацией, наблюдается размытый экзотермический пик, который начинается уже при температуре 220 °С и заканчивается примерно при 360 °С (рис. 4 б), и второй, более значительный пик, примерно при тех же температурах (500–580 °С), что и для фольг без механической активации. Появление экзотермических пиков на термограммах мы в первую очередь связали с фазовыми превращениями, которые произошли при окислении меди в кислороде (рис. 5).

Действительно, рентгенофазовые исследования и термограммы образцов свидетельствуют о том, что и в том, и в другом образце поверхность меди претерпевает два

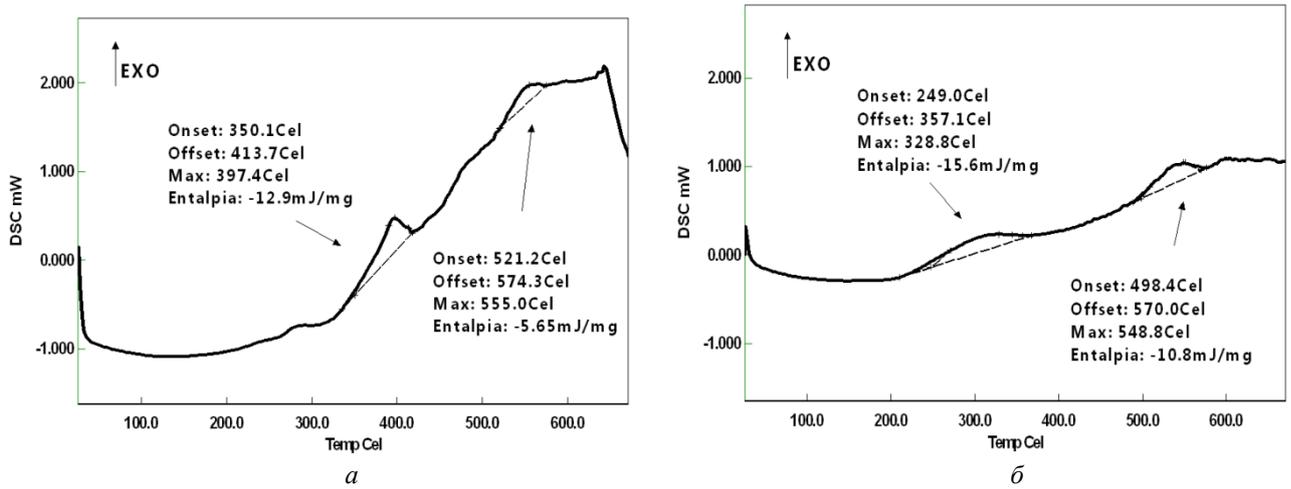


Рис. 4. Термограммы после нагрева медных фольг в кислороде: а – фольга, выращенная без механической активации; б – фольга, выращенная с механической активацией

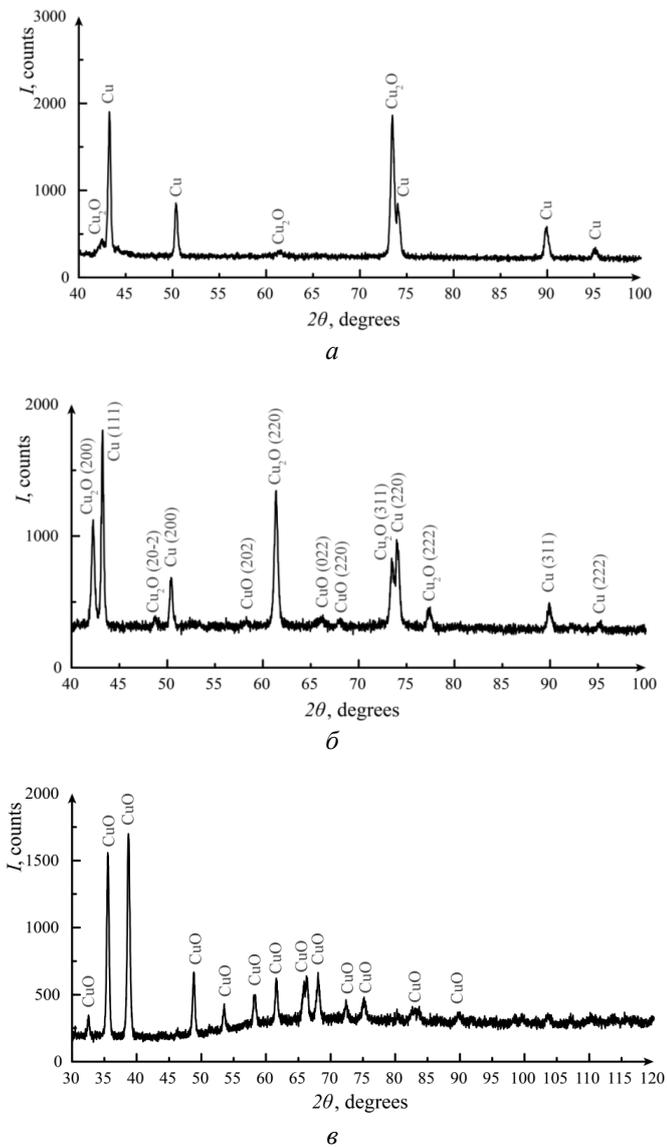


Рис. 5. Рентгенограммы медных фольг (полученных с применением механической активации), нагретых в ДСК в кислороде до температуры 300 °С (а), до температуры 400 °С (б) и до температуры 600 °С (в)

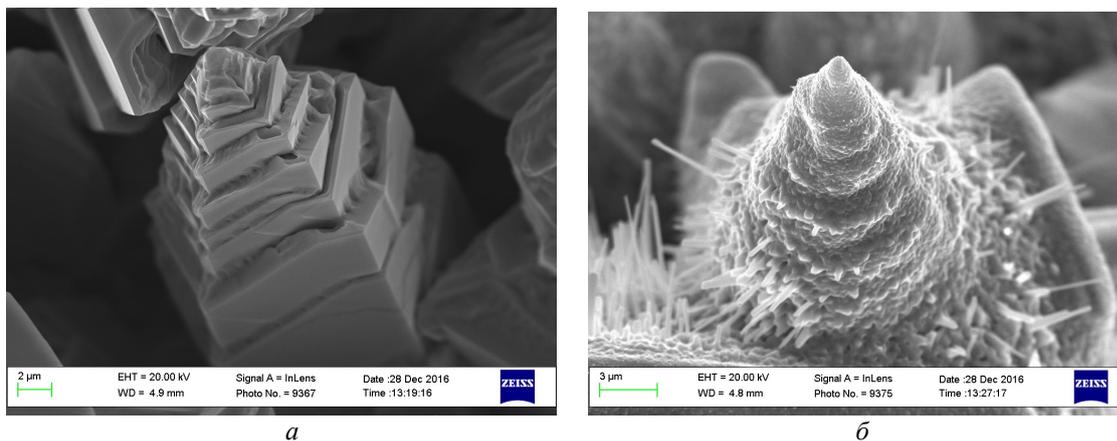


Рис. 6. Микрофотографии поверхности меди, полученной с механической активацией: а – исходные; б – после нагрева до 600 °С в кислороде

последовательных фазовых превращения в процессе окисления: сначала в оксид меди (I) (Cu_2O), затем в оксид меди (II) (CuO) [26]. На рис. 5 представлены рентгенограммы для образцов, полученных с механической активацией. Для других фольг они оказались аналогичными.

Однако изменение энтальпии (ΔH), определенное по кривым ДСК (рис. 4), для фольг, выращенных по разным методикам, оказалось различным. Для фольги, выращенной без применения механической активации, при температурах 350–413 °С и 500–580 °С оно составляет от 12,50 до 13,30 мДж/мг и от 5,25 до 6,05 мДж/мг соответственно, а для другой фольги, выращенной с применением механической активации, при более низких температурах 220–360 °С оно составляет от 15,40 до 16,05 мДж/мг, а при температурах 500–580 °С – от 10,40 до 11,25 мДж/мг. Причем изменение энтальпии второго экзотермического пика у фольг, состоящих из микрокристаллов с пентагональной симметрией и конусообразных кристаллов с высокими степенями роста, больше примерно в два раза.

Различия в изменении энтальпии для двух последовательных фазовых превращений свидетельствуют о том, что, кроме интенсивного окисления меди при этих температурах, реализуются еще и релаксационные процессы, вероятно, связанные с наличием высокой концентрации дефектов кристаллического строения, имеющих ростовое происхождение.

Электронно-микроскопические исследования позволили детально проанализировать изменение морфологии поверхности фольги с механической активацией до и после проведенных калориметрических исследований. На рис. 6 представлены микрофотографии поверхности медной фольги с механической активацией до и после термообработки в кислороде (после нагрева до 600 °С).

Микроскопический анализ поверхности фольги и кристаллов в ней показал, что в процессе окисления меди при нагревании до температуры 600 °С на ее поверхности можно одновременно наблюдать остаточные висцерные образования и значительную концентрацию поверхностных пор (рис. 6). Анализ изменения морфологии поверхности пентагональных пирамид и конусообразных кристаллов, имеющих высокие степени роста (рис. 1, б а), позволил обнаружить частичное сглажива-

ние боковых граней пирамид и конусов (рис. 6 б). Согласно литературным данным [27–29], релаксация дальнедействующих напряжений от частичных дисклиниаций в пентагональных кристаллах, находящихся в температурных полях, может осуществляться путем образования на их поверхности нановискеров и нанопор, а в объеме – внутренних полостей.

ВЫВОДЫ

Таким образом, тепловыделение в медных фольгах в процессе их нагревания в кислороде в дифференциальном сканирующем калориметре связано с происходящими в них фазовыми и структурными изменениями, которые интенсивно протекают при определенных температурах, в частности с образованием оксидов меди Cu_2O и CuO , формированием на поверхности кристаллов нанопор, ростом нановискеров из оксидов меди, оплавлением ступеней роста, образованием внутренних полостей, уходом дефектов кристаллического строения, эволюцией исходных дислокационной и дисклиниционно-фрагментированных структур, сформировавшихся при электрокристаллизации.

Анализируя калориметрические данные, данные рентгенофазового анализа и микроскопии, можно говорить о том, что в медных материалах, полученных методом электроосаждения с механической активацией, образуются высокоэнергетические дефекты, которые создают дальнедействующие поля упругих напряжений и, как следствие, значительную запасенную в объеме упругую энергию, релаксация которой осуществляется в температурных полях.

Работа подготовлена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-02-00517 а.

Статья подготовлена по материалам докладов участников VIII Международной школы «Физическое материаловедение» с элементами научной школы для молодежи, Тольятти, 3–12 сентября 2017 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bedilo A.F., Plyina E.V., Mishakov I.V., Vedyagin A.A. Nanocrystalline Aerogels of Metal Oxides as Destructive Sorbents and Catalysts // Chemistry for Sustainable Development. 2011. Vol. 19. P. 25–32.
2. Shpak A.P., Korduban A.M., Kandyba V.A., Kryshchuk T.V., Medvedskij M.M., Pogorelov A.E.

- Synthesis and investigation of electronic structure features of electroexplosive TiO₂ and TiO₂:Ag // *Nanomaterials: Applications and Properties (NAP-2011): 1st international conference. Vol. 1, part I. Alushta, 2011. P. 200–203.*
3. Gracheva I.E., Moshnikov V.A., Karpova S.S., Maraeva E.V. Net-like structured materials for gas sensors // *Journal of Physics: Conference Series. 2011. Vol. 291. № 1. P. 012017.*
 4. Ho K.M., Ri Ju R., Hyon Ch. Study on the activity and stability of methanol synthesis catalyst added B₂O₃ under low temperature-intermediate pressure // *European science. 2017. № 3. P. 5–8.*
 5. Яхваров Д.Г., Трофимова Е.А., Ризванов И.Х., Фомина О.С., Сияншин О.Г. Электрохимический синтез и каталитическая активность никельорганических сигма-комплексов // *Электрохимия. 2011. Т. 47. № 10. С. 1180–1190.*
 6. Ведягин А.А., Цырульников П.Г., Струихина Н.О., Дашук Т.А., Бубнов А.В. Дегидрирование метанола на медьсодержащих катализаторах, модифицированных оксидом цинка // *Катализ в промышленности. 2006. № 3. С. 29–33.*
 7. Овсиенко О.Л. Механизмы действия добавок щелочных металлов на свойства медь-цинковых-алюминиевых катализаторов конверсии оксида углерода // *Кинетика и катализ. 2016. Т. 57. № 4. С. 455–465.*
 8. Грызунова Н.Н., Денисова А.Г. Химическое травление как один из альтернативных способов получения развитой поверхности // *Актуальные проблемы физического металловедения сталей и сплавов: сб. мат-лов XXII Уральской школы металловедов-термистов. Оренбург, 2014. С. 204–206.*
 9. Князев А.С., Шмотин В.С., Магаева А.А., Борнин А.И., Саланов А.Н., Водянкина О.В., Курина Л.Н. Активность меди и серебра в процессе парциального окисления этиленгликоля // *Катализ в промышленности. 2006. № 5. С. 23–30.*
 10. Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Волкова В.Я. Металлические, оксидные и металлокомплексные катализаторы низкотемпературного окисления монооксида углерода кислородом // *Вестник Одесского национального университета. Химия. 2004. Т. 9. № 6-7. С. 33–45.*
 11. Магаева А.А., Шмотин В.С., Водянкина О.В., Князев А.С., Саланов А.Н., Чесалов Ю.А., Стоянов Е.С., Одегова Г.В., Курина Л.Н. Формирование активной поверхности промотированного медного катализатора парциального окисления этанола // *Журнал физической химии. 2006. Т. 80. № 5. С. 818–825.*
 12. Грызунова Н.Н., Викарчук А.А., Тюрков М.Н. Получение и исследование электролитических материалов с энергоемкой дефектной структурой и развитой поверхностью // *Деформация и разрушение материалов. 2016. № 2. С. 13–19.*
 13. Gryzunova N.N., Vikarchuk A.A., Bekin V.V., Romanov A.E. Creating a developed surface of copper electrolytic coatings via mechanical activation of the cathode with subsequent thermal treatment // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. 2015. Vol. 79. № 9. С. 1093–1097.*
 14. Грызунов А.М. Влияние активации катода на эволюцию морфологии поверхности кристаллов, формирующихся в процессе электрокристаллизации меди // *Вектор науки Тольяттинского государственного университета. 2016. № 2. С. 22–28.*
 15. Владимиров В.И., Романов А.Е. Дисклинации в кристаллах. Л.: Наука, 1986. 224 с.
 16. Gryaznov V.G., Heidenreich J., Kaprelov A.M., Nepijko S.A., Romanov A.E., Urban J. Pentagonal symmetry and disclinations in small particles // *Crystal Research and Technology. 1999. Vol. 34. № 9. P. 1091–1119.*
 17. Ясников И.С. К вопросу о раскрытии сектора вместо двойниковой границы в пентагональных малых частицах электролитического происхождения // *Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. 2013. Т. 97. № 9-10. С. 592–596.*
 18. Колесникова А.Л., Романов А.Е. О релаксации напряжений в пентагональных нитевидных кристаллах // *Письма в Журнал технической физики. 2007. Т. 33. № 20. С. 73–79.*
 19. Викарчук А.А., Грызунова Н.Н. Спирально-дисклинационный механизм формирования нитевидных пентагональных кристаллов в процессе электрокристаллизации // *Материаловедение. 2008. № 6. С. 7–12.*
 20. Грызунова Н.Н. К вопросу о дисклинационной природе пентагональных пирамид с высокими степенями роста электролитического происхождения // *Письма о материалах. 2017. Т. 7. № 1. С. 39–43.*
 21. Yasnikov I.S. Elastic stress relaxation in pentagonal fine particles and crystallites of electrolytic origin // *Technical Physics. The Russian Journal of Applied Physics. 2007. Vol. 52. № 5. С. 666–667.*
 22. Kolesnikova A.L., Gutkin M.Y., Proskura A.V., Morozov N.F., Romanov A.E. Elastic fields of straight wedge disclinations axially piercing bodies with spherical free surfaces // *International journal of Solids and Structures. 2016. Vol. 99. P. 82–96.*
 23. Грызунова Н.Н., Викарчук А.А. Особенности формирования нитевидных пентагональных кристаллов на дефектах подложки, имеющих дисклинационную природу // *Вектор науки Тольяттинского государственного университета. 2009. № 4. С. 9–13.*
 24. Викарчук А.А., Грызунова Н.Н., Грызунов А.М., Романов А.Е. Рост металлических кристаллов в процессе электрокристаллизации с одновременной механоактивацией их поверхности // *Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. 2016. Т. 21. № 3. С. 730–733.*
 25. Бобыль Е.А., Гуткин М.Ю., Колесникова А.Л., Романов А.Е. Поля напряжений радиальной дисклинационной петли (дислокации Соммианы) в упругом цилиндре // *XXII Петербургские чтения по проблемам прочности, к 110-летию со дня рождения академика С.Н. Журкова и 85-летию со дня рождения профессора В.А. Лихачева: сб. мат-лов. СПб., 2016. С. 143–145.*
 26. Абрамова А.Н. Фазовые превращения в икосаэдрических малых частицах меди в процессе их отжига в различных газовых средах // *Фазовые превращения и прочность кристаллов: сб. тезисов VIII Междунар. конференции. Черногловка, 2014. С. 101–102.*
 27. Ясников И.С. Релаксация внутренних полей упругих напряжений в пентагональных микротрубках в процессе их роста при электрокристаллизации меди //

Вестник Самарского государственного технического университета. Серия: Физико-математические науки. 2005. № 38. С. 90–95.

28. Yasnikov I.S. Mechanism of the formation of cavities in icosahedral metallic small particles of electrolytic origin // *Physics of the Solid State*. 2007. Vol. 49. № 7. P. 1224–1228.
 29. Kolesnikova A.L., Orlova T.S., Hussainova I., Romanov A.E. Elastic models of defects in two-dimensional crystals // *Physics of the solid state*. 2014. Vol. 56. № 12. P. 2573–2579.
- REFERENCES**
1. Bedilo A.F., Ilyina E.V., Mishakov I.V., Vedyagin A.A. Nanocrystalline Aerogels of Metal Oxides as Destructive Sorbents and Catalysts. *Chemistry for Sustainable Development*, 2011, vol. 19, pp. 25–32.
 2. Shpak A.P., Korduban A.M., Kandyba V.A., Kryshchuk T.V., Medvedskij M.M., Pogorelov A.E. Synthesis and investigation of electronic structure features of electroexplosive TiO₂ and TiO₂:Ag. *1st international conference "Nanomaterials: Applications and Properties (NAP-2011)"*. Alushta, 2011, vol. 1, part I, pp. 200–203.
 3. Gracheva I.E., Moshnikov V.A., Karpova S.S., Maraeva E.V. Net-like structured materials for gas sensors. *Journal of Physics: Conference Series*, 2011, vol. 291, no. 1, pp. 012017.
 4. Ho K.M., Ri Ju R., Hyon Ch. Study on the activity and stability of methanol synthesis catalyst added B₂O₃ under low temperature-intermediate pressure. *European science*, 2017, no. 3, pp. 5–8.
 5. Yakhvarov D.G., Trofimova E.A., Rizvanov I.Kh., Fomina O.S., Sinyashin O.G. Electrochemical synthesis and catalytic activity of organonickel sigma-complexes. *Russian journal of electrochemistry*, 2011, vol. 47, no. 10, pp. 1100–1110.
 6. Vedyagin A.A., Tsyulnikov P.G., Struikhina N.O., Dashuk T.A., Bubnov A.V. Methanol dehydrogenation over copper-containing catalysts modified zinc oxide. *Kataliz v promyshlennosti*, 2006, no. 3, pp. 29–33.
 7. Ovsienko O.L. Mechanisms of the action of alkali metal admixtures on the properties of copper-zinc-aluminum water-gas shift catalysts. *Kinetics and catalysis*, 2016, vol. 57, no. 4, pp. 455–465.
 8. Gryzunova N.N., Denisova A.G. Chemical etching as one of the alternative methods for obtaining a developed surface. *Sbornik materialov XXII Uralskoy shkoly metallovedov-termistov "Aktualnye problemy fizicheskogo metallovedeniya staley i splavov"*. Orenburg, 2014, pp. 204–206.
 9. Knyazev A.S., Shmotin V.S., Magaeva A.A., Boronin A.I., Salanov A.N., Vodyankin O.V., Kurina L.N. The activity of copper and silver during the partial oxidation of ethylene glycol. *Kataliz v promyshlennosti*, 2006, no. 5, pp. 23–30.
 10. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Volkova V.Ya. Metal, oxide and metal complex catalysts for low-temperature oxidation of carbon monoxide by oxygen. *Vestnik Odeskogo natsionalnogo universiteta. Khimiya*, 2004, vol. 9, no. 6-7, pp. 33–45.
 11. Magaeva A.A., Shmotin V.S., Vodyankina O.V., Knyazev A.S., Kurina L.N., Salanov A.N., Chesalov Yu.A., Stoyanov E.S., Odegova G.V. Active surface formation on a promoted copper catalyst of the partial oxidation of ethanol. *Russian journal of physical chemistry A*, 2006, vol. 80, no. 5, pp. 706–713.
 12. Gryzunova N.N., Vikarchuk A.A., Tyurkov M.N. Production and investigation of electrolytic energy-intensive materials with defect structure and developed surface. *Deformatsiya i razrushenie materialov*, 2016, no. 2, pp. 13–19.
 13. Gryzunova N.N., Vikarchuk A.A., Bekin V.V., Romanov A.E. Creating a developed surface of copper electrolytic coatings via mechanical activation of the cathode with subsequent thermal treatment. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, 2015, vol. 79, no. 9, pp. 1093–1097.
 14. Gryzunov A.M. The influence of cathode activation on the evolution of the surface morphology of crystals formed in the process of electrochemical crystallization of cuprum. *Vektor nauki Tolyattinskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2016, no. 2, pp. 22–28.
 15. Vladimirov V.I., Romanov A.E. *Disklinatsii v Kristallakh* [Disclinations in crystals]. Leningrad, Nauka Publ., 1986. 224 p.
 16. Gryaznov V.G., Heidenreich J., Kaprelov A.M., Nepijko S.A., Romanov A.E., Urban J. Pentagonal symmetry and disclinations in small particles. *Crystal Research and Technology*, 1999, vol. 34, no. 9, pp. 1091–1119.
 17. Yasnikov I.S. On the problem of the formation of an open sector instead of a twin boundary in electrolytic pentagonal small particles. *Journal of experimental and theoretical physics letters (JETP Letters)*, 2013, vol. 97, no. 9, pp. 513–516.
 18. Kolesnikova A.L., Romanov A.E. Stress relaxation in pentagonal whiskers. *Technical physics letters*, 2007, vol. 33, no. 10, pp. 886–888.
 19. Vikarchuk A.A., Gryzunova N.N. Spiral-disclination mechanism of forming the filamentary pentagonal crystals in process of electrocrystallization of metals. *Materialovedenie*, 2008, no. 6, pp. 7–12.
 20. Gryzunova N.N. On the disclination nature of pentagonal pyramids with high growth steps of electrolytic origin. *Letters on materials*, 2017, vol. 7, no. 1, pp. 39–43.
 21. Yasnikov I.S. Elastic stress relaxation in pentagonal fine particles and crystallites of electrolytic origin. *Technical Physics. The Russian Journal of Applied Physics*, 2007, vol. 52, no. 5, pp. 666–667.
 22. Kolesnikova A.L., Gutkin M.Y., Proskura A.V., Morozov N.F., Romanov A.E. Elastic fields of straight wedge disclinations axially piercing bodies with spherical free surfaces. *International journal of Solids and Structures*, 2016, vol. 99, pp. 82–96.
 23. Gryzunova N.N., Vikarchuk A.A. Features of formation threadlike pentagonal crystals on the defects of the substrate having disclination the nature. *Vektor nauki Tolyattinskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2009, no. 4, pp. 9–13.
 24. Vikarchuk A.A., Gryzunova N.N., Gryzunov A.M., Romanov A.E. Growth in the metal crystals in the process of electrocrystallization in case of simultaneous mechanical activation of their surfaces. *Vestnik Tambovskogo universiteta. Seriya Estestvennye i tekhnicheskie nauki*, 2016, vol. 21, no. 3, pp. 730–733.

25. Bobyl E.A., Gutkin M.Yu., Kolesnikova A.L., Romanov A.E. The stress fields of a radial disclination loop (a Somigliana dislocation) in an elastic cylinder. *Sbornik materialov "XXII Peterburgskie chteniya po problemam prochnosti, k 110-letiyu so dnya rozhdeniya akademika S.N. Zhurkova i 85-letiyu so dnya rozhdeniya professora V.A. Likhacheva"*. Sankt Petersburg, 2016, pp. 143–145.
26. Abramova A.N. Phase transformations in icosahedral small particles of copper during their annealing in various gas media. *Sbornik tezisov VIII Mezhdunar. konferentsii "Fazovye prevrashcheniya i prochnost' kristallov"*. Chernogolovka, 2014, pp. 101–102.
27. Yasnikov I.S. Relaxation of internal fields of elastic stresses in pentagonal microscopic tubes in the process of their growth due to electrocrystallization of copper. *Vestnik Samarskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. Seriya Fiziko-matematicheskie nauki*, 2005, no. 38, pp. 90–95.
28. Yasnikov I.S. Mechanism of the formation of cavities in icosahedral metallic small particles of electrolytic origin. *Physics of the solid state*, 2007, vol. 49, no. 7, pp. 1224–1228.
29. Kolesnikova A.L., Orlova T.S., Hussainova I., Romanov A.E. Elastic models of defects in two-dimensional crystals. *Physics of the solid state*, 2014, vol. 56, no. 12, pp. 2573–2579.

THE FRAGMENTED STRUCTURE OF COPPER IN TEMPERATURE FIELDS

© 2017

A.M. Gryzunov, postgraduate student of Chair "Nanotechnologies, material science and mechanics"
A.A. Vikarchuk, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor,
 Head of the Research and Development Department-3 "Nanocatalysts and functional materials"
Togliatti State University, Togliatti (Russia)

Keywords: cathode activation; surface morphology; copper electrocrystallization; temperature fields.

Abstract: The metallic materials with developed surface and special physicochemical properties are increasingly used as the catalysts in chemical, oil refining industry, and water treatment systems. In particular, copper catalysts are used to synthesize aniline. However, many chemical processes occur at the increased temperatures that cannot but affect the service life of catalysts, which are produced by different technological methods. Therefore, it is important to study the influence of the procedure for producing copper electrolytic catalyst materials on their behavioral features in temperature fields.

In this paper, in the temperature fields, the authors study copper electrolytic foils with the developed surface produced using the mechanical cathode activation and without it. The paper presents the results of the study of changes in their surface morphology and phase composition in the process of their heat treatment in the oxidizing medium as well as the study of the dependence of stored elastic energy on the concentration in the crystals materials containing the high-energy defects of growth origin.

During the experiments, the differences in enthalpy change (during heating process) for two subsequent phase transformations in copper foils were detected. These differences can prove that, except the intensive copper oxidation at the assigned temperatures in both foils, in the foils grown using the mechanical cathode activation, the relaxation processes associated with the existence of the high concentration of crystalline structure defects having the growth origin take place. This allows speaking that foils consisting of pentagonal pyramids and cone crystals with the developed surface have the greater elastic energy accumulated in the electrodeposition process than the foils produced without applying the mechanical cathode activation.